



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 43 38 148 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 25 D 3/38
H 05 K 3/06

②① Aktenzeichen: P 43 38 148.0
②② Anmeldetag: 4. 11. 93
④③ Offenlegungstag: 11. 5. 95

DE 43 38 148 A 1

⑦① Anmelder:
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE

⑦④ Vertreter:
Effert, U., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 16761 Stolpe Süd

⑦② Erfinder:
Dahms, Wolfgang, 13437 Berlin, DE; Wunderlich,
Christian, 13595 Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Wäßrige alkansulfonsaure Lösung zur Kupferabscheidung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine wäßrige, alkansulfonsaure, vorzugsweise methansulfonsaure, Kupfersalze enthaltende Lösung zur elektrolytischen Abscheidung gleichmäßig matt aussehender, glatter Kupferüberzüge mit hoher Bruchdehnung, die mit haftfesten Resisten beschichtet werden können, mittels dieser Lösung verkupferte Leiterplatten sowie deren Herstellung.
Um die geforderten Eigenschaften der Kupferüberzüge zu erreichen, werden den Kupferbädern zusätzliche, von Alkansulfonsäuren und deren Kupfersalzen verschiedene, organische Schwefelverbindungen zugesetzt. Als vorteilhafte organische Schwefelverbindungen haben sich Sulfonsäuren, deren Salze oder Sulfate herausgestellt. Als Salze der Sulfonsäuren können bevorzugt die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsulfonate eingesetzt werden.

DE 43 38 148 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine wäßrige, alkansulfonsaure, vorzugsweise methansulfonsaure Kupfersalze enthaltende Lösung, mittels dieser Lösung verkupferte Leiterplatten sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

5 Zur elektrolytischen Abscheidung von Kupfer können Elektrolytlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt werden. Werden bei der Herstellung von Leiterplatten in verschiedenen Arbeitsschritten die elektrischen Schaltungen elektrolytisch verkupfert, so geschieht dies heute fast ausschließlich mittels schwefelsaurer Elektrolyte mit unterschiedlichen Gehalten an Schwefelsäure und Kupfersulfat (Handbuch der Leiterplattentechnik, 1993, Band 3, Seiten 90 ff.). Hierbei werden überwiegend glänzende Kupferüberzüge abgeschie-

10 den, die eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit und Bruchdehnung aufweisen.

Glänzende Kupferüberzüge weisen jedoch den Nachteil auf, daß nachfolgend aufgebrachte Resiste, beispielsweise Galvanoresiste im sogenannten Pattern-Plating-Verfahren beziehungsweise Ätzresiste im sogenannten Panel-Plating-Verfahren nicht ausreichend auf der Kupferoberfläche haften. Als Galvano- und Ätzresiste kommen photostrukturierbare Resiste, durch Siebdruck strukturierbare Resiste und andere Typen zum Einsatz. Dieser Nachteil wirkt sich insbesondere bei der Erzeugung besonders schmaler Leiterbahnen und geringer Restring-Breiten um die Bohrlöcher herum aus, da die Haftfestigkeit der Resiste mit verringerter Auflagefläche kleiner wird, so daß die Haftfestigkeit pro Flächeneinheit erhöht werden muß.

Außerdem führen epitaktische Phänomene der Kupferabscheidung bei der automatischen Produktionsüberwachung (AOI) häufig zu falschen Reklamationen.

20 Da die Haftfestigkeit der Resistsschichten auf matten Kupferoberflächen besser ist als auf glänzenden Oberflächen, sind matt abscheidende Kupferbäder den üblicherweise glänzend abscheidenden Kupferbädern vorzuziehen. Es ist bis jetzt jedoch noch kein Elektrolyt bekannt, mit dem Kupferschichten erzeugbar sind, die gleichzeitig eine matte Oberfläche, gute Duktilität (hohe Bruchdehnung) und gutes Thermoschockverhalten aufweisen und von Rauheiten frei sind ("pickelfreie" = glatte Kupferschichten).

25 In der EP-A 0 137 397 wird ein schwefelsaures galvanisches Kupferbad beschrieben, aus dem feinkörnige Kupferschichten abgeschieden werden können. Die beschriebenen Bäder enthalten zusätzlich zu der als Elektrolyt zugegebenen Schwefelsäure Polymere aus bifunktionellen Propanderivaten, die in Gegenwart ungesättigter Alkohole durch Polymerisation hergestellt werden. Nach eigenen Erkenntnissen werden mit diesen Elektrolyten zwar matte Kupferschichten erzeugt, diese überstehen jedoch den Thermoschocktest im Lötbad, beispielsweise gemäß der US-Norm MIL-P-55110 D, nicht mehr als einmal. Die Bruchdehnung dieser Schichten, gemessen nach der Wölbungstestmethode mit dem Ductensiomat (DIN-ISO B401 und R. Schulz, D. Nitsche, N. Kanani in Jahrbuch der Oberflächentechnik, 48, 46 ff. (1992)), erreicht selten Werte von 12% und darüber. Für den Einsatz in der Leiterplattentechnik sind diese Schichten daher nur für Schichten bis 5 µm Dicke geeignet, auf die weitere Kupferschichten mit höherer Bruchdehnung aufgebracht werden müssen. Außerdem müssen die Elektrolyte häufig durch Aktivkohlebehandlung zur Entfernung der Abbauprodukte des Elektrolyten, die ebenfalls die Bruchdehnung verschlechtern, gereinigt werden.

Zur Abscheidung matter Kupferschichten eignen sich neben den üblicherweise eingesetzten schwefelsauren Kupferbädern auch alkansulfonsaure Elektrolyte.

30 In verschiedenen Druckschriften (US-PS 2 525 943, C.L. Faust, B. Agruss, E.L. Combs sowie Wayne A. Proell in Monthly Rev. Am. Electroplaters Soc. 93, 923 ff. (1946), L. Serota, Metal Finishing, 57, 82-83 (1959)) werden Bäder mit Alkansulfonsäuren und Kupferalkansulfonaten beschrieben, bei denen jedoch nach eigenen Erkenntnissen eine brauchbare matte Abscheidung nur durch Beschichtungsverfahren erreichbar ist, die hinsichtlich der wählbaren Verfahrensparameter (Temperatur, Stromdichte, Kupfer- und Säurekonzentration) nur eine unpraktisch kleine Spannbreite haben. Außerdem erhält man eine beträchtliche Kornvergrößerung bei Schichten über 20 µm Dicke, und die Bruchdehnung der abgeschiedenen Schichten liegt deutlich unter 10%.

45 Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein geeignetes Verfahren und Mittel zur Abscheidung glatter Kupferschichten hoher Bruchdehnung, die zur nachfolgenden haftfesten Beschichtung mit Resisten eine matte Oberfläche aufweisen, zu finden.

Gelöst wird dieses Problem durch die Ansprüche 1, 14 und 15. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

50 Die erfindungsgemäße alkansulfonsaure Lösung, die mindestens eine Kupferionenquelle aufweist, enthält zusätzlich zu den Alkansulfonsäuren und deren Salzen verschiedene organische Schwefelverbindungen. Vorteilhafte organische Schwefelverbindungen haben die chemische Strukturformel



worin

R = Wasserstoff oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Arylrest oder ein quasiaromatisches Heterosystem,

R' = einen niederen Alkylen- oder Arylenrest, vorzugsweise Propylenrest,

60 Y = C=S, C=N, C=O, -S- oder Alkylen,

X = S, N, O oder CH₂,

An⁻ = eine anionische Gruppe, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Sulfate, Sulfonate,

Ka⁺ = ein Kation, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumionen,

und wobei mindestens eine der Gruppen X, Y oder An⁻ ein S-Atom enthält, umfassen.

65 Als Ammoniumionen sind weiterhin quaternäre Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen einsetzbar. Die anionische Gruppe An⁻ dient unter anderem dazu, die Wasserlöslichkeit der Verbindungen hervorzuheben. Im Falle der Verwendung von Phosphorsäure-, Phosphonsäure-, Carbonsäure-Gruppen oder deren Salzgruppen enthalten die Verbindungen Schwefel in anderen Strukturelementen des Moleküls, wie beispiels-

weise als Sulfid-(—S—), Disulfid-(—S—S—), Thiol-(—SH), Thio-(—CS—), Sulfoxid-(—SO—), Sulfon-(—SO₂—)-Gruppe oder in heterocyclischen fünf- und sechsgliedrigen Ringsystemen, wie beispielsweise in Thiazolen, Isothiazolen, Thiophen oder deren anellierten Analogen, wie beispielsweise Benzthiazol und Benzisothiazol.

Darüber hinaus geeignet sind bestimmte Schwefelverbindungen wie beispielsweise 2-Ethylhexyl-diglykol- ω -propansulfonsäure, 2-Ethylhexylsulfat, Ethylendithio-bis(ω -propansulfonsäure), deren Salze sowie N,N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-(ω -sulfopropyl)-ester, 2-Dimethylamino-3,6-dimethyl-1,3-benzthiazolium-methylsulfat und 3-(Amidinothio)-propan-1-sulfonsäure-betain.

Besonders gut geeignet sind Derivate der ω -Propansulfonsäuren und deren Salze, Alkylsulfate sowie Schwefel enthaltende Heterocyclen-Verbindungen.

Neben den Alkali-, Erdalkali- und Ammonium-Kationen der Salze sind grundsätzlich auch andere Kationen wie Schwermetallkationen oder organische Kationen verwendbar. Die bevorzugt eingesetzten Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumionen sind billig und leicht verfügbar.

Besonders gut geeignet sind die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen. Die Zugabe einer oder mehrerer dieser organischen Schwefelverbindungen bewirkt eine gleichmäßige matte Oberfläche innerhalb eines sehr weiten Stromdichtebereichs, so daß auf den Kupferschichten aufgetragene organische Polymerschichten, wie beispielsweise Resistschichten, eine gute Haftfestigkeit zur Kupferschicht aufweisen. Darüber hinaus ist die Bruchdehnung der abgeschiedenen Kupferschichten sehr gut. Es werden Werte von mindestens 15%, im allgemeinen oberhalb von 18%, erhalten.

Tabelle 1

(Organische Schwefelverbindungen)

Natriumsalz von 1,1,3-Trioxo-1,2-benzisothiazol-2- ω -propansulfonsäure	25
2-Dimethylamino-3,6-dimethyl-1,3-benzthiazolium-methylsulfat	
Natriumsalz von 2-Ethylhexyl-diglykol- ω -propansulfonsäure	
Natriumsalz von 2-Ethylhexylsulfat	
3-(2-Propinoxy)-propan-1-sulfonsäure	
3-Amidinothio)-propan-1-sulfonsäure-betain	30
Natriumsalz von 3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propansulfonsäure	
3-(S-Thioacetamido)- ω -propansulfonsäure	
Natriumsalz von 3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure	
Kaliumsalz von Acrylsäure-(ω -sulfopropylester)	
Natriumsalz von Ethylendithio-bis(ω -propansulfonsäure)	35
Dinatriumsalz von Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid	
Natriumsalz von N,N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure(ω -sulfopropyl)-ester	
Natriumsalz von n-Octylsulfat	
Natriumsalz von n-Decylsulfat,	
Natriumsalz von n-Dodecylsulfat	40
Natriumsalz von n-Tetradecylsulfat	
Natriumsalz von n-Hexadecylsulfat	
Natriumsalz von n-Octadecylsulfat	
Natriumsalz von n-Hexylglykolsulfat	
Pyridinium-N- ω -propansulfonsäure-betain	45
Natriumsalz von 4-Octyl-benzolsulfonsäure	

Die Verbindungen werden dem Kupferbad in wäßriger Lösung in Konzentrationen zwischen 0,0005 und 10 g/Liter zugegeben. Ein besonders vorteilhafter Konzentrationsbereich liegt zwischen 0,002 und 0,2 g/Liter. Innerhalb dieses Bereichs werden gleichmäßig matte Schichten erzeugt, die eine hohe Bruchdehnung aufweisen. Daher haften die auf die abgeschiedenen Kupferschichten aufgetragenen Resistschichten sehr gut. Eine Behandlung der Kupferoberfläche durch Bürsten oder Kratzen, um die erforderliche Haftfestigkeit zu erreichen, ist nicht notwendig, so daß weitere Kosten verursachende Arbeitsschritte wie beispielsweise Waschen, Trocknen und Aktivieren der Kupferoberflächen eingespart werden können.

Werden diese organischen Schwefelverbindungen in Konzentrationen außerhalb des genannten Bereichs eingesetzt, so verringert sich der Stromdichtebereich, innerhalb dessen die erwünschten Metallschicht-Qualitäten erreicht werden. Es können sich auch fleckige oder raue Kupferoberflächen bilden. Die in diesem Fall hergestellten Kupferschichten weisen dann im allgemeinen nur eine geringe Bruchdehnung auf.

Als besonders gut hat sich die Kombination von mindestens zwei zusätzlichen organischen Schwefelverbindungen in den Kupferbädern herausgestellt. Die Bruchdehnung der abgeschiedenen Kupferschichten, gemessen nach der Wölbungstestmethode, beträgt mindestens 15% und im allgemeinen mehr als 18% und entspricht damit der aus guten Glanzkupferbädern abgeschiedenen Kupferschichten in der Leiterplattentechnik.

Weiterhin ist es vorteilhaft, den Kupferbädern zusätzlich Thioharnstoffderivate und/oder polymere Phenazoniumverbindungen zuzugeben, um ebene und glatte Kupferschichten zu erhalten. Durch Zusatz dieser Verbindungen zum Verkupferungselektrolyt werden unebene Substratoberflächen während der Metallisierung eingeebnet. Die optimalen Konzentrationen dieser Zusatzstoffe liegen im Bereich zwischen 0,0001 und 0,5 g/Liter Kupferbadlösung. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe dieser Stoffe in Konzentrationen zwischen 0,0005 und 0,02 g/Liter.

In den Tabellen 2 und 3 sind Beispiele für wirksame Thioharnstoffderivate beziehungsweise polymere Phenazoniumverbindungen angegeben.

Tabelle 2

(Thioharnstoffderivate)

N-Acetylthioharnstoff
 N-Trifluoroacetylthioharnstoff
 N-Ethylthioharnstoff
 N-Cyanoacetylthioharnstoff
 N-Allylthioharnstoff
 o-Tolylthioharnstoff
 N,N'-Butylenthioharnstoff
 Thiazolidinthiol (2)
 4-Thiazolinthiol (2)
 Imidazolidinthiol (2) (N,N'-Ethylenthioharnstoff)
 4-Methyl-2-pyrimidinthiol
 2-Thiouracil

Tabelle 3

(Polymere Phenazoniumverbindungen)

Poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat),
 Poly(2-methyl-7-diethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid),
 Poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat),
 Poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumacetat),
 Poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenazoniumsulfat),
 Poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat),
 Poly(7-methylamino-5-phenyl-phenazoniumacetat),
 Poly(7-ethylamino-2,5-diphenyl-phenazoniumchlorid),
 Poly(2,8-dimethyl-7-diethylamino-5-p-tolyl-phenazoniumchlorid),
 Poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat),
 Poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenazoniumsulfat),
 Poly(7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)

Die Ergänzung der durch Kupferabscheidung verbrauchten Zusatzstoffe erfolgt im allgemeinen durch Zudosierung gemäß der abgeschiedenen Kupfermenge. Hierzu hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, die in [Ampere × Stunden] gemessene Ladungsmenge, die der abgeschiedenen Kupfermenge proportional ist, als Bemessungsgrundlage zugrunde zu legen. Es ist jedoch grundsätzlich auch möglich, die Ergänzung über analytische Methoden, wie beispielsweise die bei schwefelsauren Glanzkupferbädern übliche cyclische Voltammetrie (GVS) oder chromatographische Verfahren (HPLC), zu steuern.

Die Grundzusammensetzung des Bades kann in weiten Grenzen gewählt werden, ohne den Erfindungsreich, der durch eine ausreichend gute Qualität der Kupferschicht vorgegeben ist, zu verlassen. Als Säure ist Methansulfonsäure bevorzugt geeignet, da diese leicht erhältlich ist. Jedoch können im Prinzip auch höhere Homologe der Methansulfonsäure, wie beispielsweise Ethansulfonsäure und Propansulfonsäure, eingesetzt werden. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung folgender Zusammensetzung verwendet:

100—600 g/Liter einer wäßrigen 36 Gew.-%igen Kupfer (II) methansulfonat-Lösung, vorzugsweise 130—270 g/Liter, in Wasser und
 50—450 g/Liter einer wäßrigen 70 Gew.-%igen Methansulfonsäure-Lösung, vorzugsweise 140—280 g/Liter, in Wasser.

Anstelle von Kupfermethansulfonat können zumindest teilweise auch andere Kupfersalze eingesetzt werden. Für die Ergänzung des Bades kann beispielsweise Kupferhydroxycarbonat (basisches Kupfercarbonat, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$) verwendet werden, das mit Methansulfonsäure unter Salzbildung zu Kupfermethansulfonat reagiert.

Auch die Methansulfonsäure kann teilweise durch andere Säuren, wie beispielsweise Fluoroborsäure, ersetzt werden. Die meist verwendete 70 Gew.-% enthaltende Methansulfonsäure-Lösung mit technischer Qualität muß vor dem Einsatz durch in der Galvanotechnik übliche Reinigungsschritte, wie eine Oxidations- und/oder eine Aktivkohlebehandlung, aufbereitet werden. Die Kupfermethansulfonat-Lösung wird aus dieser gereinigten Methansulfonsäure-Lösung durch Auflösen von Kupfer(II)oxid oder -hydroxycarbonat mit entsprechender Reinheit unter Erwärmen gewonnen.

Je höher der Kupfer- im Verhältnis zum Säuregehalt in der Lösung ist, desto geringer ist die Fähigkeit des Bades, während der Elektrolyse Kupfer auch auf weniger gut zugänglichen Stellen auf der Substratoberfläche, wie beispielsweise den Bohrlochwänden, abzuscheiden (Metallstreuung). Die Abhängigkeit der Metallstreuung vom Kupfer- und Säuregehalt ist bei den alkansulfonsauren Bädern jedoch geringer als bei den üblicherweise eingesetzten schwefelsauren Elektrolyten. Daher weisen die alkansulfonsauren Elektrolyte eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Schwankungen der Grundzusammensetzung des Bades auf als die schwefelsauren Elek-

trolYTE.

Schwefelsäure im Bad stört die Abscheidung bereits in Konzentrationen ab 1 g/Liter. Chloridionen stören bereits in Konzentrationen ab 10 mg/Liter. Für eine entsprechende Reinheit der Grundchemikalien und gründliche Spülung der zu beschichtenden Teile gegen Einschleppung von Sulfat ins Bad muß daher gesorgt werden. Nichtionogene Netzmittel, die in der Regel sauren Kupferbädern zugesetzt werden, stören die gleichmäßig matte Kupferabscheidung und dürfen daher ebenfalls nicht verwendet werden. Die Konzentrationen der Grundchemikalien (Kupfersalz und Alkansulfonsäure) werden im allgemeinen über analytische Methoden überwacht.

Zur Herstellung des Bades werden die Zusatzstoffe wie die erfindungsgemäßen organischen Schwefelverbindungen, Thioharnstoffderivate und polymeren Phenazoniumverbindungen einer Lösung, die lediglich die Grundchemikalien (Kupferionen, Alkansulfonsäure) enthält, zugegeben.

Zur Abscheidung werden im allgemeinen die folgenden Verfahrensbedingungen gewählt:

pH-Wert	< 1,5	
Temperatur	15—50°C, vorzugsweise 25—40°C	15
Stromdichte an der Kathode	0,5—12 A/dm ² , vorzugsweise 2—7 A/dm ²	

Die Elektrolytbewegung erfolgt entweder durch Einblasen von Luft oder durch starke Anströmung an die Kathode. Bevorzugt wird die Bewegung so stark eingestellt, daß sich die Elektrolytoberfläche in starker Wallung befindet. Als Anode wird Kupfer, gegebenenfalls mit einem Gehalt von 0,02 bis 0,07 Gew.-% Phosphor, verwendet. Grundsätzlich einsetzbar sind alle Typen von Anodenformen wie beispielsweise Platten-, Knüppelanoden oder schüttfähige Anodenkugeln in Anodenbehältern.

Die Kupferabscheidung kann in einer Tankanlage durch Eintauchen des zu beschichtenden Substrats erfolgen. Es können jedoch auch andere Behandlungsarten vorgesehen sein, wie beispielsweise die Kupferabscheidung in Horizontalanlagen, bei denen die Zuführung der Lösungen üblicherweise über Schwall- oder Sprühdüsen erfolgt.

Ein bevorzugter Anwendungsbereich für die erfindungsgemäße Lösung ist die Herstellung von Leiterplatten, auf denen Kupferschichten als leitfähige Schichten zur Erzeugung von Leiterbahnen, Löt- und Bondplätzen und zur Bohrlochmetallisierung abgeschieden wird. Es sind jedoch grundsätzlich auch andere Anwendungsbereiche denkbar, wie beispielsweise bei der funktionellen oder dekorativen Galvanisierung, wenn im Anschluß an die Metallisierung die Kupferschichten beispielsweise zumindest teilweise mit Schutz- oder Abdecklacken beschichtet werden, um eine ausreichende Haftfestigkeit der Lacke zu erreichen, oder wenn die Kupferoberfläche aus dekorativen Gründen matt sein soll.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In der für die Prüfung von Elektrolyten in der Galvanotechnik üblichen Hullzelle wurde aus einem Kupferbad der Zusammensetzung

223 g/Liter einer 36 Gew.-%igen wäßrigen Kupfermethansulfonat-Lösung,

223 g/Liter einer 70 Gew.-%igen wäßrigen Methansulfonsäure-Lösung

in Wasser

bei einer Elektrolyttemperatur von 26°C, mit einer Stromstärke von 1,5 A und einer Bewegung des Elektrolyten durch Lufteinblasung 30 Minuten lang Kupfer auf einem Blech abgeschieden. Das Aussehen des Kupferniederschlags wurde anschließend beurteilt. Es wurde eine ungleichmäßige und rauhe Kupferoberfläche erhalten, so daß die Anforderungen, die für den Einsatz des Bades in der Praxis erfüllt sein müssen, nicht erreicht wurden.

Im gleichen Elektrolyten wurde danach auf einer Edelstahlplatte bei einer Stromdichte von 2 A/dm² eine 25 µm dicke Kupferfolie hergestellt und deren Bruchdehnung nach der Wölbungstestmethode mit dem Ducten-siometer ermittelt. Die erforderliche ausreichende Haftfestigkeit einer Resistfolie auf der Edelstahlplatte war nicht erreichbar. Es wurde ein Wert von 7% für die Bruchdehnung ermittelt, so daß die Qualität der Kupferschicht für den Einsatz in der Leiterplattenfertigung nicht erreicht wurde.

Beispiel 2

In den in Beispiel 1 beschriebenen Elektrolyten wurden als Feinkornzusätze nun die erfindungsgemäßen Verbindungen

0,01 g/Liter 3-(Amidinothio)-propan-1-sulfonsäure-betain und

0,1 g/Liter Natriumsalz von n-Octylsulfat

zugegeben. Bei gleicher Elektrolyttemperatur wurde auf dem in der Hullzelle beschichteten Blech in einem Stromdichtebereich zwischen 0,1 A/dm² und 5 A/dm² eine gleichmäßig matte Abscheidung erhalten. Der Kupferniederschlag enthielt außerdem keine Rauheiten (wie beispielsweise Pickel). Eine auflaminierte Resistfolie haftete gut auf der Kupferoberfläche. Die aus dem Elektrolyten hergestellte Kupferfolie wies eine Bruchdehnung von 17% auf, so daß die bei der Leiterplattenherstellung gestellten Anforderungen erfüllt wurden.

Beispiel 3

Einem Kupferbad mit der Zusammensetzung
 270 g/Liter einer 36 Gew.-%igen wäßrigen Kupfermethansulfonat-Lösung,
 200 g/Liter einer 70 Gew.-%igen wäßrigen Methansulfonsäure-Lösung
 in Wasser

wurde als Feinkornzusatz die erfindungsgemäße Verbindung
 0,025 g/Liter Natriumsalz von Dodecylsulfat
 zugegeben. Bei einer Elektrolyttemperatur von 30°C und einer Stromdichte von 3 A/dm² wurde auf gekratztem
 Kupferlaminat einer Leiterplatte eine gleichmäßig matte Abscheidung erhalten. Während der Abscheidung
 wurde die Lufteinblasung der vorangegangenen Beispiele durch eine starke Anströmung der Elektrolytlösung
 an die Kathode ersetzt.

Als Ergebnis wurden weder angebrannte Ränder um die Leiterplattenbohrungen noch Rauheiten erhalten, so
 daß eine nachträglich aufgebrachte Resistfolie gut haftete.

Eine 32,5 µm dicke Kupferfolie, die unter den genannten Bedingungen hergestellt wurde, zeigte in der
 Messung mit dem Ductensiomaten eine Bruchdehnung von 18%, so daß die Werte von aus schwefelsauren
 Glanzkupferelektrolyten abgeschiedenen Kupferschichten erreicht wurden.

Beispiel 4

Einem 50-Liter-Kupferbad mit der Zusammensetzung
 210 g/Liter einer 36 Gew.-%igen wäßrigen Kupfermethansulfonat-Lösung,
 210 g/Liter einer 70 Gew.-%igen wäßrigen Methansulfonsäure-Lösung
 in Wasser

wurden als Feinkornzusätze die erfindungsgemäßen Verbindungen
 0,02 g/Liter Natriumsalz von 3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propansulfonsäure und
 0,1 g/Liter Natriumsalz von n-Octylsulfat
 zugesetzt. Bei einer Elektrolyttemperatur von 22°C und einer Stromdichte von 1 A/dm² wurde auf einer
 gebohrten und mit chemischem Kupfer beschichteten und durchkontaktierten Leiterplatte eine gleichmäßig
 matte Kupferabscheidung erhalten. Weder um die Ränder der Bohrlöcher noch in den Bohrlöchern waren
 Unregelmäßigkeiten der Abscheidung festzustellen, noch waren Risse nach einem Lötchocktest bei 288°C
 beobachtbar. Das gleiche Ergebnis wurde bei einer Stromdichte von 2 A/dm² erzielt.

Eine Kupferfolie von 42 µm Dicke, die aus dem genannten Bad bei einer Stromdichte von 2 A/dm² abgeschie-
 den wurde, wies in der Messung mit dem Ductensiomaten eine Bruchdehnung von 18,5% auf, so daß damit die
 Werte von aus schwefelsauren Glanzkupferelektrolyten abgeschiedene Kupferschichten erreicht wurden.

Beispiel 5

Einem Kupferbad mit der Zusammensetzung
 300 g/Liter einer 36 Gew.-%igen wäßrigen Kupfermethansulfonat-Lösung,
 200 g/Liter einer 70 Gew.-%igen wäßrigen Methansulfonsäure-Lösung
 in Wasser

wurden in einer Horizontalanlage zur Herstellung von Leiterplatten die erfindungsgemäßen Verbindungen

0,01 g/Liter Natriumsalz von n-Hexylglykolsulfat und

0,001 g/Liter Poly(2-methyl-7-diethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid)

als Feinkornzusätze zugesetzt, der Elektrolyt auf 37°C erwärmt, eine Leiterplatte mit einer Vorschubgeschwin-
 digkeit von 5 m/s durch die Anlage bewegt, dabei angeströmt und mit einer Stromdichte von 4 A/dm² beschich-
 tet. Es wurde eine hervorragende, gleichmäßig seidenmatte Kupferbeschichtung erhalten. Die Kupferschicht
 wies auch nach dreimaligem Schocktest bei 288°C und 10 Sekunden in Öl keine in einem Querschliffbild
 beobachtbaren Risse auf. Die Platte konnte nach dem Trocknen ohne Bürstbehandlung sofort mit einem
 Galvanoresist beschichtet und weiterverarbeitet werden.

Patentansprüche

1. Lösung für eine Metallabscheidung, enthaltend mindestens eine wäßrige Alkansulfonsäure, vorzugsweise
 Methansulfonsäure, mindestens eine Kupferionenquelle sowie mindestens eine zusätzliche organische
 Schwefelverbindung, ausgenommen Alkansulfonsäuren und deren Kupfersalze.

2. Lösung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an organischen Schwefelverbindungen zur
 elektrolytischen Abscheidung von Kupferschichten auf Substratoberflächen mit hoher Bruchdehnung und
 matter Kupferoberfläche.

3. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Schwefelverbindungen der
 allgemeinen Strukturformel



worin

R = Wasserstoff oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkiny-, Arylrest oder ein quasiaromatisches Heterosystem,

R' = einen niederen Alkylen- oder Arylenrest, vorzugsweise Propylenrest,

Y = C=S, C=N, C=O, -S- oder Alkylen,

X = S, N, O oder CH₂,

An⁻ = eine anionische Gruppe, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Sulfate, Sulfonate,

Ka⁺ = ein Kation, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumionen, und wobei mindestens eine der Gruppen X, Y oder An⁻ ein S-Atom enthält, umfassen.

4. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Derivate von ω-Propansulfonsäuren oder ω-Propansulfonaten als organische Schwefelverbindungen.

5. Lösung nach einem der Ansprüche 1-3, gekennzeichnet durch Alkylsulfate als organische Schwefelverbindungen.

6. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Schwefelverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen

1,1,3-Trioxo-1,2-benzisothiazol-2-ω-propansulfonsäure,

2-Ethylhexyl-diglykol-ω-propansulfonsäure,

3-(2-Propinoxy)-propan-1-sulfonsäure,

3-(Benzthiazolyl-2-thio)-propansulfonsäure,

3-Mercaptopropan-1-sulfonsäure,

Ethylendithio-bis(ω-propansulfonsäure),

N,N-Dimethyl-dithiocarbamidsäure-(ω-sulfopropyl)-ester,

4-Octyl-benzolsulfonsäure,

Bis-(p-sulfophenyl)-disulfid,

Acrylsäure-(ω-sulfopropylester),

3-(S-Thioacetamido)-ω-propansulfonsäure

oder deren Salzen,

2-Ethylhexylsulfat,

n-Octylsulfat,

n-Decylsulfat,

n-Dodecylsulfat,

n-Tetradecylsulfat,

n-Hexadecylsulfat,

n-Octadecylsulfat,

n-Hexylglykolsulfat,

Pyridinium-N-ω-propansulfonsäure-betain,

2-Dimethylamino-3,6-dimethyl-1,3-benzthiazoliummethylsulfat,

3-(Amidinothio)-propan-1-sulfonsäure-betain.

7. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Schwefelverbindungen in Konzentrationen zwischen 0,0005 und 10 g/Liter, vorzugsweise zwischen 0,002 und 0,2 g/Liter, darin enthalten sind.

8. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch mindestens eine zusätzlich enthaltene polymere Phenazoniumverbindung.

9. Lösung nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Phenazoniumverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen

Poly(6-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat),

Poly(2-methyl-7-diethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid),

Poly(2-methyl-7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumsulfat),

Poly(5-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumacetat),

Poly(2-methyl-7-anilino-5-phenyl-phenazoniumsulfat),

Poly(2-methyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat),

Poly(7-methylamino-5-phenyl-phenazoniumacetat),

Poly(7-ethylamino-2,5-diphenyl-phenazoniumchlorid),

Poly(2,8-dimethyl-7-diethylamino-5-p-tolylphenazoniumchlorid),

Poly(2,5,8-triphenyl-7-dimethylamino-phenazoniumsulfat),

Poly(2,8-dimethyl-7-amino-5-phenyl-phenazoniumsulfat),

Poly(7-dimethylamino-5-phenyl-phenazoniumchlorid).

10. Lösung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Phenazoniumverbindungen in Konzentrationen zwischen 0,0001 und 5 g/Liter, vorzugsweise zwischen 0,0005 und 0,04 g/Liter, darin enthalten sind.

11. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch mindestens ein zusätzlich enthaltenes Thioharnstoffderivat.

12. Lösung nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch Thioharnstoffverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen

N-Acetylthioharnstoff,

N-Trifluoroacetylthioharnstoff,

N-Ethylthioharnstoff,

N-Cyanoacetylthioharnstoff,

N-Allylthioharnstoff,

o-Tolylthioharnstoff,

N,N'-Butylthioharnstoff,

Thiazolidinthiol (2)

4-Thiazolinthiol (2),
Imidazolidinthiol (2) (N,N'-Ethylenthioharnstoff),
4-Methyl-2-pyrimidinthiol,
2-Thiouracil.

13. Lösung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Thioharnstoffderivate in Konzentrationen zwischen 0,0001 und 0,5 g/Liter, vorzugsweise zwischen 0,0005 und 0,04 g/Liter, darin enthalten sind.

14. Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten mit glatten, zur nachfolgenden haftfesten Beschichtung mit Resisten eine matte Oberfläche aufweisenden Kupferschichten mit einer Bruchdehnung von mindestens 15%, wobei Kupfer aus einer Lösung nach einem der Ansprüche 1—13 abgeschieden wird.

15. Leiterplatte mit glatten Kupferschichten, die eine Bruchdehnung von mindestens 15% und die zur nachfolgenden haftfesten Beschichtung mit Resisten eine matte Oberfläche aufweisen, hergestellt durch Abscheidung von Kupfer aus einer Lösung nach einem der Ansprüche 1—13.